

(19) REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2.092.524

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national

71.11126

(A utiliser pour les paiements d'anc. les
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt : 30 mars 1971, à 15 h 39 mn.
Date de la décision de délivrance : 27 décembre 1971.
Publication de la délivrance : B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 21-1-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) : C 07 c 51/00//C 07 c 55/00.

(71) Déposant : Société dite : MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED,
résidant au Japon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot, 83, rue d'Amsterdam, Paris (8).

(54) Procédé de purification de l'acide adipique.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 3 avril 1970,
n. 27.904/1970 au nom de la demanderesse.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE 27 rue de la Convention PARIS (15°)

L'invention se rapporte d'une façon générale à la préparation de l'acide adipique et elle concerne plus particulièrement un nouveau procédé perfectionné de purification de l'acide adipique préparé par l'oxydation d'un précurseur de cet acide par l'oxygène moléculaire, par exemple par l'air, procédé qui permet de produire de l'acide adipique de haute pureté.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de purification de l'acide adipique préparé par l'oxydation du cyclohexane, de la cyclohexanone, du cyclohexanol ou d'un mélange de ces substances (c'est-à-dire d'un mélange de deux ou de trois de ces substances) à l'aide d'oxygène moléculaire, par exemple d'air, dans un solvant tel que l'acide acétique, pour produire de l'acide adipique de la qualité propre à la polymérisation. La matière de départ utilisée sera désignée ci-après par l'expression "cyclohexane ou produit d'oxydation partielle du cyclohexane".

Jusqu'à présent, la purification de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air pour obtenir une qualité équivalente à la qualité propre à la polymérisation était considérée comme une opération difficile. On peut supposer que ceci signifie qu'on n'a pas encore trouvé pour cette application, de procédé industriel de faible prix de revient et facile à mettre en oeuvre antérieurement à l'invention. Il en résulte que les applications de l'acide adipique préparé par le procédé d'oxydation par l'air étaient jusqu'à présent exclusivement limitées à la plastification.

Toutefois, la principale utilisation de l'acide adipique est la préparation du nylon 6.6, et un procédé de purification de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air, qui serait peu coûteux, facile à mettre en oeuvre et susceptible d'application industrielle et permettrait d'obtenir un degré de pureté propre à la polymérisation, présenterait un grand intérêt industriel.

La principale raison pour laquelle l'acide adipique préparé par oxydation par l'air était jusqu'à présent considéré comme inapte à la préparation des polymères consiste en ce que cet acide contient des impuretés qui donnent lieu à une coloration préjudiciable au moment de la fusion, et qu'il était jusqu'à présent difficile d'éliminer ces impuretés par des moyens simples.

Il semble qu'on ne dispose pas de connaissances très approfondies sur les procédés de purification de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air. A la connaissance de la Demanderesse, le seul exemple est celui de la purification de l'acide

adipique obtenu en qualité de sous-produit dans la préparation de la cyclohexanone et du cyclohexanol par oxydation du cyclohexane par l'air, comme décrit dans le brevet allemand n° 868 901. Ce procédé consiste à recristalliser l'acide adipique brut ou non
5 raffiné dans un solvant contenant de l'oxygène tel que l'acide acétique, à chauffer et sécher les cristaux ainsi obtenus, à une température de 105°C dans un exemple, pour éliminer et récupérer le solvant, à soumettre les cristaux à un nouveau traitement à haute température, à 120°C dans cet exemple, sous pression avec
10 de l'acide nitrique à une concentration de 5 à 60 %, et à effectuer la recristallisation.

Toutefois, étant donné que ce procédé de purification, se termine par une recristallisation à l'acide nitrique, on peut supposer que les radicaux acide nitrique qui restent dans l'acide
15 adipique ainsi formé sont extrêmement nombreux, de sorte que l'utilisation pour la polymérisation d'un acide adipique "purifié" de cette façon reste difficile.

La raison de cette difficulté réside dans le fait que la présence des ions acide nitrique peut être considérée comme une
20 cause de coloration des polymères, et que la quantité des ions acide nitrique qui peuvent rester dans l'acide adipique de la qualité propre à la polymérisation est strictement limitée. En outre, étant donné que les ions acide nitrique sont considérés comme une cause de l'altération des propriétés de couleur de l'acide
25 adipique au moment de la fusion, on peut considérer que cet acide adipique n'atteint pas non plus le niveau de qualité propre à la polymérisation, au point de vue de la couleur prise au moment de la fusion.

Il pourrait sembler qu'un moyen simple d'élimination des ions
30 acide nitrique résiduels de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air et traité par l'acide nitrique soit de recristalliser l'acide dans l'eau. On peut également attendre de cette recristallisation dans l'eau l'élimination des monoacides tels que l'acide acétique utilisé comme solvant d'oxydation.

35 Toutefois, la Demanderesse a constaté que, alors que la recristallisation dans l'eau permet d'éliminer efficacement les ions acide nitrique, les monoacides et d'autres impuretés solubles dans l'eau, il est presque sans utilité pour l'amélioration de la couleur à la fusion. L'acide adipique qui est ainsi obtenu est
40 donc d'une qualité éloignée de la qualité propre à la polymérisation.

Un but de l'invention est d'éliminer les inconvénients et difficultés qui ont été mentionnés plus haut. La Demanderesse a constaté que l'on peut atteindre ce but en évitant de chauffer à des températures élevées l'acide adipique brut ou non raffiné qui doit être soumis au traitement à l'acide nitrique et à la purification par recristallisation dans l'eau.

L'invention a donc pour objet un procédé de purification de l'acide adipique dans lequel on soumet à un traitement à l'acide nitrique des cristaux bruts d'acide adipique préparé par oxydation à l'oxygène moléculaire du cyclohexane ou d'un produit d'oxydation partielle de cette substance et on empêche la température des cristaux bruts d'acide adipique d'excéder 75°C à un moment quelconque avant le traitement par l'acide nitrique, et on recristallise l'acide adipique résultant dans l'eau.

Les caractéristiques essentielles et les avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre et des exemples non limitatifs de mise en oeuvre qui illustrent cette description.

Ainsi qu'on l'a résumé plus haut, l'invention est basée sur la combinaison de trois conditions primordiales qui sont : (1) l'acide adipique ne doit pas être échauffé excessivement lorsqu'il est dans un état où il contient une petite quantité d'impuretés ; (2) on doit exécuter un traitement par l'acide nitrique (on peut considérer que les impuretés sont détruites par ce traitement) ; et (3) on élimine l'acide nitrique, les monoacides et les autres impuretés solubles dans l'eau par recristallisation dans l'eau. La combinaison de ces trois conditions est cruciale et l'effet de purification totale donné par l'invention ne peut pas être atteint si même une seule de ces conditions n'est pas remplie.

Bien que la combinaison de ces trois conditions soit importante, la première de ces conditions est la plus caractéristique de l'invention. Dans le procédé de purification connu, décrit plus haut, on n'accordait aucune considération à ce point et cette particularité constituait le résultat naturel de la nature spéciale de l'utilisation de l'acide adipique. C'est-à-dire que, alors que la recristallisation dans l'acide acétique, qui fait partie du procédé connu, élimine efficacement les substances colorantes, on peut présumer que, lorsqu'une petite quantité, même très minime, d'un monoacide tel que l'acide acétique subsiste dans de l'acide adipique destiné à être utilisé pour la préparation

d'un polymère, cette présence d'un monoacide abaisse le degré de polymérisation, en provoquant un abaissement des propriétés du polymère.

On peut donc considérer que c'était pour cette raison et également pour la récupération du solvant, qu'il était de pratique courante, antérieurement à la présente invention, de chauffer et de sécher les cristaux bruts d'acide adipique, par exemple à 105°C, avant de les traiter à l'acide nitrique, pour récupérer l'acide acétique.

10 Toutefois, les recherches de la Demanderesse montrent que le fait de chauffer l'acide adipique destiné à être traité à l'acide nitrique et qui contient encore des impuretés, à une température supérieure à 75°C pour éliminer l'acide acétique, exerce un effet nettement préjudiciable sur la phase ultérieure de traitement à
15 l'acide nitrique. Ceci laisse à penser que, lorsqu'on chauffe l'acide adipique dans un état où il contient une petite quantité d'impuretés, ces impuretés se transforment en substances qui ne sont pas facilement oxydées par l'acide nitrique.

Lorsque les cristaux d'acide adipique bruts de cette nature
20 ont été chauffés, il est évident que le traitement par l'acide nitrique doit être très poussé, mais ces conditions poussées (c'est-à-dire une température de 160°C ou plus), en présence d'acide nitrique, provoquent une décomposition de l'acide adipique lui-même, ce qui entraîne une perte d'acide adipique et la formation de nouvelles substances colorantes. On peut donc en conclure que, même
25 lorsqu'on adopte des conditions de traitement poussées, dans le but d'oxyder et de détruire les impuretés colorantes, il n'est pas possible de pousser l'efficacité de la purification au-dessus d'une certaine limite.

30 Tels qu'on les pratiquait jusqu'à présent dans un but important comme l'élimination des monoacides et la récupération du solvant, le chauffage et la dessiccation de l'acide adipique brut sont donc en réalité des causes de réduction de la qualité de l'acide adipique. Bien que cet inconvénient constitue un résultat
35 surprenant, on ne s'en était pas rendu nettement compte dans la technique antérieure, et c'est probablement ce qui a amené à conclure que l'acide adipique préparé par oxydation par l'air ne pouvait pas être purifié économiquement à un degré de pureté apte à la polymérisation.

40 Ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, la troisième condition

cruciale de l'invention est la recristallisation de l'acide adipique dans l'eau. En ce qui concerne cette condition, la pratique de la recristallisation dans l'eau était déjà un procédé connu pour la purification de l'acide adipique préparé par oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol par l'acide nitrique et destiné à être utilisé pour la production des polymères. On pourrait donc conclure qu'il était facile d'imaginer, par déduction de cette pratique connue, qu'on pourrait purifier l'acide adipique préparé par oxydation par l'air en appliquant un procédé comprenant une recristallisation dans l'acide nitrique et une recristallisation dans l'eau. Toutefois, cette conclusion n'est pas fondée, pour la raison suivante.

L'oxydation par l'air est une réaction d'auto-oxydation par un mécanisme radicalaire, qui diffère totalement du mécanisme de réaction de l'oxydation par l'acide nitrique, et les impuretés contenues dans l'acide adipique sont également totalement différentes de celles qui résultent du traitement à l'acide nitrique.

Plus précisément, la sélectivité de l'acide adipique préparé par oxydation par l'acide nitrique est de l'ordre de 80 à 90 %, et les sous-produits peuvent être considérés comme des diacides et des monoacides inférieurs, mais ces substances n'ont presque aucun effet comme causes de coloration. Au contraire, la sélectivité de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air est d'environ 70 % et les sous-produits comprennent, en plus des diacides inférieurs, une quantité considérable d'une matière résineuse qui constitue une source de coloration, comme décrit dans le brevet japonais n° 11 646.

Cette matière résineuse diffère de la cyclohexanone et du cyclohexanol en ce qu'il est extrêmement difficile de l'oxyder par l'acide nitrique et, lorsqu'on traite un acide adipique préparé par oxydation par l'air à la température généralement connue comme température optimale, c'est-à-dire comprise entre 60 et 85°C (comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 191 786), pour l'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol par l'acide nitrique, on n'obtient aucun effet de purification. On n'observe un effet de purification qu'à une température de traitement supérieure à 90°C.

Le but de l'oxydation produite dans le traitement à l'acide nitrique de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air est donc entièrement différent du but de l'oxydation de la cyclohexa-

none et du cyclohexanol par l'acide nitrique. En outre, les conditions optimales de traitement sont également très différentes. Le traitement à l'acide nitrique de l'acide adipique préparé par oxydation par l'air et l'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol par l'acide nitrique constituent donc des techniques distinctes qui posent des problèmes entièrement différents.

Un acide adipique brut, auquel la présente invention peut être efficacement appliquée, est celui qui a été préparé par un traitement dans lequel on oxyde du cyclohexane ou un produit d'oxydation partielle du cyclohexane au moyen d'oxygène moléculaire, comme on l'a défini plus haut. Ce procédé est connu aussi bien dans son application à la production d'acide adipique que dans d'autres applications.

Plus particulièrement, dans le cas où le but de ce traitement consiste dans la production d'acide adipique, on produit l'acide adipique en oxydant le cyclohexane ou un produit d'oxydation partielle du cyclohexane, dans un solvant approprié et en présence d'un catalyseur approprié, à l'aide d'oxygène moléculaire, par exemple au moyen d'air ou d'oxygène pur. On peut citer comme exemple du "cyclohexane ou produit d'oxydation partielle du cyclohexane", le cyclohexane, la cyclohexanone et le cyclohexanol, utilisés séparément, les mélanges de cyclohexane et de cyclohexanone, les mélanges de cyclohexane et de cyclohexanol, et les mélanges de cyclohexanone et de cyclohexanol. Les solvants appropriés sont, par exemple, les acides organiques, notamment les monoacides, et plus particulièrement l'acide acétique. Comme exemples des catalyseurs appropriés, on peut citer les composés, en particulier les sels, de métaux de diverses valences, par exemple les sels de Co, Mn, et Cu des monoacides inférieurs et de l'acide naphthénique.

Lorsqu'on refroidit la liqueur de réaction, il précipite de l'acide adipique (les premiers cristaux). Lorsqu'on concentre et qu'on refroidit la liqueur-mère (première liqueur-mère), il précipite une nouvelle quantité d'acide adipique (deuxième cristaux). Lorsqu'on soumet la liqueur-mère résultante (deuxième liqueur-mère) à la même opération de cristallisation, il précipite des troisièmes cristaux.

Suivant l'invention, on soumet les cristaux d'acide adipique bruts obtenus de la façon décrite plus haut à un traitement à l'acide nitrique, dans leur état brut de préparation, après les avoir lavés à l'eau pour éliminer certaines substances telles que

l'acide acétique, et après avoir éliminé également des substances telles que l'acide succinique et l'acide glutarique, qui sont présentés comme sous-produits, ou après recristallisation dans l'acide acétique, conformément au procédé décrit dans le brevet
5 Allemand déjà cité.

Dans le cas où la réaction d'oxydation est exécutée sans solvant, on peut même atteindre un effet de purification supérieur en recristallisant préalablement les cristaux bruts issus de la réaction d'oxydation dans un solvant contenant de l'oxygène, avant
10 d'effectuer le traitement par l'acide nitrique. Naturellement, dans le cas où la réaction d'oxydation est exécutée en utilisant l'acide acétique comme solvant, les cristaux bruts peuvent également être recristallisés dans un solvant contenant de l'oxygène, comme l'acide acétique. Toutefois, étant donné que l'effet de
15 purification obtenu n'est pas très important il suffit de procéder à un grand lavage à l'acide acétique, à l'eau ou à l'aide d'un autre liquide.

Les cristaux qui ont été soumis à une opération de purification préliminaire de cette façon sont également désignés dans la
20 présente description par l'expression cristaux "bruts (ou non raffinés) d'acides adipique préparés par oxydation du cyclohexane ou d'un produit d'oxydation partielle du cyclohexane au moyen d'oxygène moléculaire". L'expression "cristaux bruts d'acide adipique" est utilisée ici-après pour désigner des cristaux de cet acide dans
25 un état dans lequel ils ne contiennent pratiquement aucune phase liquide.

Suivant l'invention, pour respecter l'une des conditions cruciales de l'invention qui ont été mentionnées plus haut, on prend soin d'éviter que ces cristaux bruts d'acide adipique ne
30 soient à aucun moment chauffés à une température supérieure à 75°C et même, de préférence, à une température supérieure à 70°C, avant de les soumettre au traitement à l'acide nitrique. Par exemple, dans le cas où on effectue une purification préliminaire des cristaux d'acide adipique séparés et récupérés de la liqueur de
35 la réaction d'oxydation, l'élimination de l'acide acétique adhérent doit donc être exécutée à une température inférieure à 75°C, de préférence inférieure à 70°C.

Par exemple, lorsqu'on veut éliminer l'acide acétique qui adhère à l'acide adipique séparé et récupéré de la liqueur de la
40 réaction d'oxydation ou de la liqueur-mère de recristallisation

dans l'acide acétique, et que l'on ne veut pas utiliser l'acide adipique directement dans son état brut de récupération, on peut procéder à une dessiccation à basse température et sous pression réduite, ou à une dessiccation en lit fluidisé à basse température
5 (par exemple à une température inférieure à 70°C dans chaque cas).

Lorsque le chauffage et l'élimination de l'acide acétique ne sont pas exécutés de cette façon, l'addition d'une petite quantité d'acide acétique à l'acide adipique purifié devient un problème, mais ce problème peut être résolu par l'exécution d'une
10 recristallisation dans l'eau suivant l'invention. La décision de récupérer ou de ne pas récupérer l'acide acétique adhérent de la façon décrite plus haut peut donc être prise sur la base de la comparaison entre le prix de l'acide acétique perdu et le coût de la récupération.

Le traitement à l'acide nitrique est de préférence effectué de la façon suivante. Tout d'abord, on dissout l'acide adipique brut dans de l'acide nitrique à une concentration appropriée, par exemple de 5 à 60 % en poids, et de préférence de 8 à 30 % en poids. On maintient cette solution d'acide adipique à une température de 90 à 150°C, de préférence de 100 à 140°C, pendant une
20 durée de 10 minutes à cinq heures, de préférence de 15 minutes à 3 heures, avec ou sans agitation. Dans ce traitement, l'acide adipique est utilisé dans une quantité telle que sa concentration dans l'acide nitrique aqueux soit de 2 à 70 %, de préférence de
25 10 à 60 % en poids. La solution résultante est ensuite sursaturée d'une façon appropriée quelconque, pour séparer l'acide adipique.

Ce traitement à l'acide nitrique peut être répété deux fois ou plus. L'acide adipique partiellement purifié issu du traitement à l'acide nitrique est ensuite séparé par cristallation
30 dans l'acide nitrique aqueux et il est de préférence envoyé à l'opération suivante de recristallisation dans l'acide nitrique aqueux et il est de préférence envoyé à l'opération suivante de recristallisation dans l'eau. En cristallisant l'acide adipique à partir d'une solution dans un acide nitrique aqueux suffisamment
35 dilué, on peut déjà obtenir à l'avance, dans une certaine mesure, l'effet que l'on cherche à obtenir par la recristallisation dans l'eau.

La recristallisation dans l'eau peut être exécutée suivant tout procédé ordinaire connu, dont on peut répéter les opérations
40 deux fois ou plus. L'acide adipique purifié ainsi obtenu par

crystallisation dans l'eau peut réagir directement à l'état humide avec l'hexaméthylène diamine. En outre, étant donné que les substances colorantes ont été préalablement entièrement éliminées de cet acide adiptique, on peut facilement produire de l'acide
5 adiptique déshydraté à partir de l'acide adiptique purifié cristallisé par un procédé simple tel que le séchage par la chaleur.

Pour indiquer encore plus complètement la nature et l'utilité de l'invention, on donnera ci-après des exemples de modes préférés de mise en oeuvre de l'invention et des résultats obtenus,
10 étant entendu que ces exemples ne sont présentés qu'à titre illustratif et qu'ils ne doivent pas être considérés comme limitatifs de l'invention.

EXEMPLE 1.

On charge dans un autoclave de 10 litres à revêtement intérieur de titane, 2 kg d'un mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol, 4 kg d'acide acétique, 0,5 g d'acétate de cobalt, 0,5 g d'acétate de manganèse et 0,5 g d'acétate de cuivre. On fait ensuite subir à cette charge une oxydation pendant 3 heures, à la température de réaction de 85°C et à une pression de réaction de
20 5 kg/cm² (pression relative), en y faisant circuler de l'air à raison de 1200 litres à l'heure.

La liqueur ainsi formée est ensuite refroidie à 20°C pour précipiter les cristaux. Ces cristaux sont séparés par séparation centrifuge et lavés à l'aide de 2 litres d'acide acétique ; on
25 obtient 2 kg de cristaux d'acide adiptique brut dans un état humide.

On assèche ces cristaux d'acide adiptique brut sous pression réduite à 80°C pendant trois heures et on purifie l'acide adiptique résultant dans la phase de purification suivante. Dans les essais réels, le rapport (en poids) entre la quantité du solvant de recristallisation et l'acide adiptique était de 2 : 1 dans tous les cas.
30

Pour déterminer la qualité de l'acide adiptique préparé de cette façon, on l'a maintenu à 250°C à l'état fondu pendant 2 heures et on a mesuré sa chromatocité APHA.

Procédés de purification.

35 I 1.- On recristallise l'acide adiptique une fois dans l'eau, on le sépare par centrifugation et on le lave avec une même quantité d'eau.

I 2.- On répète le procédé I - 1 sauf qu'on utilise de l'acide acétique à la place de l'eau.

40 I 3.- On dissout l'acide adiptique dans l'acide nitrique à 10 %

et, lorsque la solution a été maintenue à 105°C pendant 30 minutes, on recristallise l'acide adipique et on le lave avec une égale quantité d'eau.

5 I-4.- On recristallise à nouveau dans l'eau les cristaux obtenus par le procédé I - 3 et on lave avec une égale quantité d'eau.

I - 5.- On dissout l'acide adipique dans de l'acide nitrique à 10 % et, après avoir maintenu la solution à 150°C pendant 3 heures, on le recristallise et on lave avec une égale quantité
10 d'eau.

I - 6.- On recristallise à nouveau dans l'eau les cristaux obtenus par le procédé I - 5 et on les lave avec une égale quantité d'eau.

EXEMPLE II

15 On purifie des cristaux d'acide adipique brut préparés par le procédé décrit à l'exemple I, sans phase préalable de chauffage et de séchage.

Procédés de purifications.

Les procédés II - 1 à II - 6 inclusivement sont les mêmes
20 que les procédés I - 1 à I - 6 de l'exemple I.

II - 7.- On dissout l'acide adipique dans de l'acide nitrique à 10 % et, après avoir maintenu la solution à 80°C pendant 1 heure, on recristallise l'acide adipique et on le lave avec une
25 égale quantité d'eau. On recristallise une nouvelle fois dans l'eau les cristaux ainsi obtenus et on lave les cristaux résultants avec une égale quantité d'eau.

EXEMPLE III

On charge dans un autoclave de 500 cm³, revêtu intérieurement de titane, 200 g de cyclohexane et 0,02 g de naphthénate de
30 manganèse. On maintient la charge à une température de réaction de 150°C sous une pression de réaction de 30 kg/cm² (pression relative), et on y fait circuler de l'air pendant 6 heures à un débit de 100 litres à l'heure.

On obtient comme résultat une liqueur qui se sépare en
35 deux couches, la couche inférieure contenant des cristaux. En faisant subir à cette couche une séparation centrifuge, on obtient 500 g de cristaux bruts. On recristallise les cristaux dans l'acide acétique. On purifie ensuite les cristaux ainsi obtenus par l'un quelconque des procédés suivants.

Procédés de purification.

III 1.- Procédé II - 4 de l'exemple II, sauf que les cristaux ne sont pas asséchés.

5 III 2.- On assèche l'acide adipique sous dépression à 80°C pendant 3 heures et on purifie conformément au procédé II - 4 de l'exemple II.

Les résultats de ces trois exemples sont donnés par le tableau ci-dessous.

	N° de l'exemple et du procédé de purification	Procédé de purification	Chromati- cité après chauffage (APHA)	ions d'acide nitrique résiduel (ppm)	Exemple de comparaison ou témoin (CE)
5	I - 0	Sans purification	>> 500	-	CE
	I - 1	Recristallisation, eau	> 500	-	"
	I - 2	Recristallisation, acide acétique	> 500	-	"
10	I - 3	Recristallisation, acide nitrique	500	222	"
	I - 4	Recristallisation, acide nitrique + recristallisation eau	400	< 10	"
15	I - 5	Traitement à l'acide nitrique sous pression	> 500	239	"
	I - 6	Traitement à l'acide nitrique sous pression + recristallisation, eau	275	< 10	"
20	II - 0	(sans purification)	>> 500	-	CE
	II - 1	Recristallisation, eau	> 500	-	"
	II - 2	Recristallisation, acide acétique	> 500	-	"
25	II - 3	Recristallisation, acide nitrique	300	218	"
	II - 4	Recristallisation, acide nitrique + recristallisation, eau	70	< 10	"
30	II - 5	Traitement à l'acide nitrique sous pression	250	230	CE
	II - 6	Traitement à l'acide nitrique sous pression + recristallisation	70	< 10	"
35	II - 7	Recristallisation, acide nitrique + recristallisation, eau	< 500	< 10	CE
	III - 1	Pas de dessiccation	80	< 10	"
	III - 2	Dessiccation	500	< 10	CE

R E V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé de purification de l'acide adipique, caractérisé en ce qu'on soumet les cristaux bruts d'acide adipique obtenus par oxydation de cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexanol, ou
5 d'un mélange de deux ou trois desdites substances, au moyen d'oxygène moléculaire, à un traitement à l'acide nitrique, en empêchant les cristaux bruts d'atteindre une température supérieure à 75°C à aucun moment avant le traitement à l'acide nitrique, et on recristallise l'acide adipique résultant dans l'eau.
- 10 2.- Procédé de purification de l'acide adipique suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'oxydation dans un monoacide gras inférieur, en présence d'un catalyseur comprenant un sel d'un métal de valence variable.
- 15 3.- Procédé de purification de l'acide adipique suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel on soumet les cristaux bruts à une purification préliminaire, ce procédé étant caractérisé en ce que la température des cristaux n'excède 75°C à aucun moment avant le traitement à l'acide nitrique.
- 20 4.- Procédé de purification de l'acide adipique suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la purification préliminaire consiste à éliminer les impuretés qui accompagnent l'acide adipique par lavage desdits cristaux bruts d'acide adipique.
- 25 5.- Procédé de purification de l'acide adipique suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la purification préliminaire consiste à recristalliser lesdits cristaux bruts d'acide adipique.
- 30 6.- Procédé de purification de l'acide adipique suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement à l'acide nitrique consiste à dissoudre les cristaux bruts d'acide adipique dans de l'acide nitrique aqueux d'une concentration de 5 à 60 % en poids et à maintenir la solution résultante à une température de 90 à 150°C.